

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 30.03.01.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 04.10.02 Bulletin 02/40.

56 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

71 Demandeur(s) : NEXANS Société anonyme — FR.

72 Inventeur(s) : GOUCHI AZIZA, DUCATEL FRAN-  
COISE et PRIGENT MADELEINE.

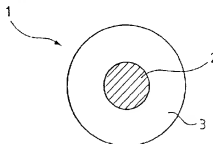
73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : CABINET FERAY-LENNE.

54 PROCÉDE DE PREPARATION DE COMPOSITION INTUMESCENTE.

57 Procédé de préparation d'une composition intumescente comprenant les étapes de mélange d'une composition comprenant un polymère thermoplastique non halogéné, une source de charbonnement, du polyphosphate d'ammonium et une charge minérale et de réticulation dynamique en présence d'un composé silane et d'un agent de réticulation.

Application à la protection anti-feu, des câbles d'énergie et des câbles de télécommunication.



## **PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSITION INTUMESCENTE**

La présente invention se rapporte à un nouveau procédé de préparation de compositions intumescents, et en particulier pour leur application dans les gaines  
5 de câbles d'énergie ou de télécommunication.

Les matériaux utilisés pour le gainage de câbles doivent satisfaire à un certain nombre d'exigences. Ils doivent être non polluants et non toxiques. Ils doivent bien résister au feu et retarder la flamme. Leur combustion ne doit pas entraîner de fortes émissions de fumée. Il est par ailleurs souhaitable que ces  
10 fumées soient de faible opacité, peu toxiques et peu corrosives.

En outre, les matériaux de gainage doivent avoir une bonne résistance mécanique à la déformation lorsqu'ils sont exposés à la chaleur. Notamment lorsque les matériaux fondent sous l'effet de la chaleur, les gouttes formées lors de la fusion engendrent des risques de brûlures et peuvent en outre conduire à la propagation  
15 du feu en générant de nouveaux foyers.

Actuellement, on cherche à remplacer le PVC ou les polymères contenant des additifs halogénés qui étaient largement utilisés jusqu'à présent pour le gainage et l'isolation de câbles. En effet, les normes tendent à interdire l'utilisation de tels additifs non seulement en raison de la toxicité et corrosivité des produits dégagés  
20 lors de leur combustion, mais aussi en raison de possibles risques sur la santé lors de leur fabrication et de leur incinération. Le PVC est déjà exclu dans certains câbles d'énergie ou de télécommunication notamment pour des applications particulières de certaines administrations telles que la SNCF, la RATP ou l'EDF. Par ailleurs, on tend aujourd'hui à privilégier la mise en œuvre de produits facilement dégradables,  
25 voire recyclables. Ces matériaux sans halogène retardant la propagation de la flamme et du feu sont souvent aussi désignés par HFFR, acronyme anglais pour « halogen free fire retardant ».

Une solution connue pour rendre les gaines de câble en polymère plus résistantes au feu consiste à ajouter des hydroxydes métalliques comme le  $\text{Al}(\text{OH})_3$   
30 ou le  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Toutefois, il est nécessaire d'introduire une quantité importante (environ 150 à 200 phr) de ces charges pour obtenir une protection suffisante contre la flamme. On constate alors une dégradation des propriétés mécaniques et

électriques du matériau. En outre, ces compositions ont une viscosité élevée et sont de ce fait difficiles à mettre en œuvre. Ceci se ressent en particulier au moment de l'extrusion, qui requiert plus d'énergie et dont la vitesse se trouve notablement diminuée. Une vitesse d'extrusion plus faible rend les gaines plus coûteuses à

5 produire.

On connaît des peintures et des vernis intumescents ayant pour but de protéger les matériaux contre la dégradation due à l'élévation brutale de la température. Ils ont de particulier qu'ils gonflent lorsqu'ils se trouvent exposés au feu. Ils forment ainsi une couche carbonnée expansée qui joue le rôle d'un

10 boudier thermique à la surface du matériau, cela va le protéger: en limitant l'apport d'énergie de la flamme vers le matériau et en empêchant la diffusion des gaz de combustion. Le cycle de combustion ainsi interrompu, permet d'éviter l'alimentation de la flamme en produits de dégradation et d'arrêter la propagation du feu.

15 On connaît aussi de US 4,728,574 une isolation pour câbles à base de copolymère d'éthylène vinylalcool (EVOH) et de polyphosphate d'ammonium. Des formulations élaborées avec EVOH comme additif ont montré que ce polymère augmente considérablement la rigidité du matériau.

De nombreux autres additifs provoquant l'intumescence d'un polymère sont  
20 connus, mais présentent également des inconvénients. Ainsi, le pentaérythritol souvent utilisé commence à se décomposer à partir de 200 °C ce qui risque de poser des problèmes lors de l'extrusion. La mélamine, également utilisée comme agent de carbonisation, augmente de façon significative la concentration en ions cyanures dans les produits de dégradation comme l'a montré Mr A. Perichaud dans  
25 son article "mise en évidence de cyanure dans les gaz produits par l'inflammation du polystyrène choc ignifugé": F.R.P.M.97 6<sup>ème</sup> Congrès Européen sur l'ignifugation des matériaux polymères, Lille, 24-26 Septembre 1997 (Page180).

Il est également connu de EP-A-1 026 700 une gaine de câble en matériau sans halogène composée d'un polymère, d'un composant provoquant  
30 l'intumescence du matériau et d'un fondant. Cette composition réticulable comprend en outre comme agent de réticulation des silanes ou des peroxydes. La réticulation statique des gaines extrudées est réalisée après l'extrusion du câble dans une étape séparée, soit par immersion dans l'eau ou par exposition à la vapeur d'eau

(réticulation silane), soit sous pression de vapeur d'eau surchauffée ou de gaz inerte (réticulation peroxydique). Par ces procédés, on obtient une réticulation complète et un matériau difficilement recyclable. En outre, la fabrication de ces câbles s'effectue en 2 étapes ce qui augmente son prix.

- 5 Le but de l'invention est donc de proposer un procédé de préparation rapide et facile d'une composition intumescence qui soit peu onéreuse, facilement recyclable, compatible avec l'environnement et qui ne présente pas les inconvénients cités.

- 10 L'invention propose comme solution un procédé de préparation d'une composition intumescence comprenant les étapes de mélange d'une composition comprenant un polymère thermoplastique non halogéné, une source de charbonnement, du polyphosphate d'ammonium et une charge minérale, et de réticulation dynamique en présence d'un composé silane et d'un agent de réticulation.

- 15 Selon un mode de réalisation préféré, le polymère thermoplastique non halogéné est un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA).

De préférence, la composition comprend 25 à 95 parties de polymère thermoplastique non halogéné.

La source de charbonnement préférée est un polyamide 6.

- 20 Avantageusement, la composition comprend 2 à 20 parties de source de charbonnement.

Avantageusement, la composition comprend 10 à 60 parties en poids de polyphosphate d'ammonium.

- 25 La charge minérale est choisie de préférence parmi le Kaolin, le talc, magnésie, et d'autres charges utilisées dans la câblerie. Selon un mode de réalisation particulier, la composition contient des catalyseurs, des fondants ou des charges à structure feuilletée ou comprenant des pseudo-feuillets ou une grande surface spécifique. Avantageusement, la composition comprend 2 à 30 parties en poids de charge minérale.

- 30 L'agent de réticulation est de préférence un peroxyde. Selon un mode de réalisation, le silane et/ou l'agent de réticulation sont incorporés à la composition lors de l'étape de mélange. Selon un autre mode de réalisation, le silane et/ou l'agent de réticulation sont incorporés à la composition lors de l'extrusion.

Avantageusement, la réticulation dynamique est réalisée à une température supérieure à 150°C et sous un cisaillement supérieur à 20 s<sup>-1</sup>, par exemple dans une extrudeuse à double vis.

Un autre objet de l'invention est la composition intumescence susceptible  
5 d'être obtenue selon le procédé selon l'invention.

Encore un autre objet de l'invention est l'utilisation de cette composition comme retardateur de flamme, en particulier dans les câbles d'énergie ou de câbles de télécommunication.

Un autre objet de l'invention encore est un câble comprenant une âme 2,  
10 une gaine 3 et un revêtement de protection 4, la gaine et/ou le revêtement de protection comprenant cette composition intumescence.

Un dernier objet de l'invention enfin est un procédé de fabrication d'un câble, comprenant l'étape d'extrusion de cette composition autour de l'âme pour former une gaine.

15 Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, l'étape d'extrusion sert à la fois à la réticulation dynamique et à la mise en forme de la composition.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui suit de modes de réalisation de l'invention, donnés à  
20 titre d'exemple uniquement, et en référence aux dessins annexés qui montrent :

figure 1: une représentation schématique en coupe transversale d'un câble d'énergie selon un mode de réalisation de l'invention; et

figure 2 une représentation schématique en coupe transversale d'un câble d'énergie selon un autre mode de réalisation de l'invention;

25

Les compositions intumescences comprennent en général quatre constituants :

- une matrice de polymère ;
- une source de charbonnement ;
- 30 - un promoteur de charbonnement ; et
- une source de gaz. Les différents constituants et leurs fonctions sont expliqués ci-après.

Comme matrice de polymère non halogéné peuvent être utilisés par exemple le polyéthylène, polypropylène, et leurs copolymères, les élastomères, les élastomères thermoplastiques, les silicones ou un mélange de ces polymères. Parmi les copolymères d'éthylène, on peut choisir les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA), les copolymères d'éthylène et de propylène, les copolymères d'éthylène et d'acrylate d'alkyl, les copolymères d'éthylène et d'acide acrylique, les terpolymères d'éthylène ou ces mêmes polymères comportant des groupements spécifiques tels que des groupes acide ou époxy. De préférence, le polymère est un polymère thermoplastique, et le copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA) s'est révélé particulièrement avantageux. On utilise de préférence un EVA renfermant jusqu'à 80% en poids d'acétate de vinyle et tout spécialement un EVA renfermant entre 10 et 70% d'acétate de vinyle. La matrice de polymère particulièrement préférée dans le cadre de la présente invention est le EVA 260 contenant 28% d'acétate de vinyle.

La composition intumescence comprend en général de 25 à 95 parties en poids et de préférence de 30 à 85 parties en poids de matrice de polymère.

Comme source de charbonnement peuvent être utilisés les composés organiques riches en carbone qui contiennent des groupes fonctionnels formant un charbonnement lorsqu'ils sont exposés à la chaleur seuls ou en présence d'un promoteur de charbonnement. Ainsi, on peut utiliser par exemple des polymères tels qu'un polyamide (par exemple le PA6) ou l'éthylène vinyle alcool (EV(OH)), le PA6 étant préféré.

On met en œuvre dans la composition en général de 2 à 20, de préférence de 2 à 10 parties en poids de source de charbonnement.

Le promoteur de charbonnement est en général choisi parmi les composés libérant un acide inorganique à température élevée. Selon l'invention, on utilise comme promoteur de charbonnement le polyphosphate d'ammonium (APP) qui forme de l'acide polyphosphorique.

La source de gaz est responsable de la génération de gaz lors du charbonnement. Le gaz formé lors de l'exposition de la composition à des températures élevées conduit alors à la formation d'une mousse. Avantageusement, le polyphosphate d'ammonium (APP) peut être utilisé comme

source de gaz dans la composition intumescence. Ainsi, c'est un seul composé qui joue à la fois le rôle de promoteur de charbonnement et celui de source de gaz.

La composition comprend en général de 10 à 60 parties en poids et de préférence de 20 à 35 parties en poids de APP.

- 5 La composition contient en outre une ou plusieurs charges minérales telles que le kaolin, le talc, la magnésie ou autres. L'addition de charges minérales à structure particulière telles que des charges à structure feuilletée (graphite, mica) ou comprenant des pseudo-feuilles (argile fibreuse, sépiolite) ou une grande surface spécifique (tamis moléculaire zéolites) permettront d'améliorer les propriétés de tenue au feu.

Les charges minérales sont ajoutées à raison de 2 à 50, de préférence 5 à 40 et plus particulièrement 10 à 30 parties en poids de la composition.

- Comme agents de réticulation, on peut utiliser des générateurs de radicaux libres se décomposant à température élevée tels que les peroxydes organiques par exemple le peroxyde de dicumyle, le di-tert-butylperoxyde, ou 2,5-Dimethylhexin(3)-2,5-di-tert-butyl-peroxyde.

La composition contient en général de 0,5 à 7 parties en poids et de préférence de 0,5 à 3 parties en poids d'agent de réticulation.

- Comme silanes on utilisera de préférence des aminosilanes ou des vinylsilanes. Le silane est hydrolysable et porte des groupements fonctionnels capables de réagir avec les groupements fonctionnels de la matrice polymère et éventuellement avec les groupement OH superficiels de la charge (kaolin, talc, magnésie...). Un exemple d'un tel silane est un trialcoxysilane. De préférence, on utilise un silane comportant une fonction amine, tel qu'un aminotrialcoxysilane.
- 25 Comme exemple d'un tel silane, on peut citer le aminopropyltriéthoxysilane.

De préférence, la composition comprend de 0,2 à 10 parties et de préférence de 0,5 à 5 parties en poids de composé silane.

- Habituellement, on ajoute à la composition également un antioxydant. De tels antioxydants sont connus, on citera à titre d'exemple le Santonox TBMC (Flexsys).

La quantité d'antioxydant dans la composition est de préférence de 0,05 à 2 parties en poids et en particulier de 0,1 à 1 parties en poids.

Par ailleurs, la composition peut contenir d'autres additifs tels que des catalyseurs, des fondants.

Le procédé selon l'invention est expliqué plus en détail ci-après.

Le procédé de réticulation dynamique est décrit en détail dans la demande

5 FR 00 05 775 au nom de la demanderesse.

Selon un mode de réalisation, la composition réticulée dynamiquement est obtenue en une étape. Le mélange obtenu qui se met en œuvre comme un thermoplastique, est ensuite extrudé lors de la fabrication du câble. La réticulation dynamique du mélange peut être effectuée en mélangeur interne ou en extrudeuse

10 à double vis.

Le polymère de base et les différents additifs de la composition à l'exclusion des agents de réticulation sont malaxés à une température élevée de façon à obtenir un mélange homogène, quand le mélange est bien homogène, on ajoute le générateur de radicaux libres. La température à laquelle est ajouté le

15 générateur de radicaux libres est de préférence légèrement inférieure à la température de décomposition de celui-ci de façon à ce que celui-ci soit bien dispersé dans le mélange avant de réagir. Le mélange est ensuite fortement malaxé à température supérieure à la température de décomposition du générateur de radicaux libres et on malaxe fortement le mélange de façon à obtenir une

20 réticulation dynamique efficace. Le silane peut être ajouté soit après cette étape, dans ce cas on a un mélange prêt à l'emploi qui se met en œuvre comme un thermoplastique. Dans une autre alternative, le silane peut être ajouté lors de la fabrication du câble, quelque soit le cas envisagé, le câble ne nécessite aucun traitement ultérieur de réticulation contrairement à la réticulation statique classique.

25 préparation du mélange soit lors de l'initiation de la réticulation dynamique.

De préférence, la réticulation dynamique s'initie à une température supérieure à 150°C et de préférence comprise entre 170 et 230°C et sous cisaillement important, c'est-à-dire supérieur à 20 s<sup>-1</sup> et de préférence compris entre 50 et 250 s<sup>-1</sup>.

30 Dans le procédé tel qu'il vient d'être décrit on élabore d'abord le mélange, qui a les propriétés de mise en œuvre d'un polymère thermoplastique, ce mélange est ensuite extrudé lors de la fabrication du câble. Le câble obtenu a de bonnes propriétés de tenue au feu sans nécessiter de réticulation ultérieure.



On peut également envisager avec une extrudeuse suffisamment longue et bien adaptée d'élaborer et de fabriquer le câble en une seule étape ce qui permet un gain de temps et une baisse du coût.

On constate que pour ces matériaux réticulés dynamiquement tels qu'ils ont été décrits précédemment, la réticulation n'est généralement pas complète. Il s'avère cependant que dans l'application recherchée ceci est un avantage puisque la viscosité de la composition intumescence est suffisamment élevée pour ne pas gouter sous l'effet de la chaleur. En même temps, la faible viscosité de la composition intumescence facilite la mise en œuvre, par exemple l'extrusion de gaines de câbles.

La composition obtenue selon l'invention charbonne sous l'effet de la chaleur en formant une mousse mais ne goutte pas. La composition ainsi obtenue permet donc une protection efficace contre la flamme avec un faible taux de charge grâce au gonflement et charbonnement de la composition intumescence. En outre, les fumées de produits de décomposition sont peu toxiques et donc mieux compatibles avec l'environnement. Par ailleurs, cette composition intumescence est facile à mettre en œuvre, par exemple pour la fabrication de gaines pour câbles. La réticulation partielle obtenue en général permet de conserver le caractère thermoplastique de la composition et permet notamment aussi le recyclage.

L'extrusion de la composition obtenue selon l'invention peut avantageusement être réalisée d'une façon appropriée pour produire divers produits bénéficiant des propriétés mécaniques et de résistance à la flamme que possède la composition obtenue.

Comme exemples de tels produits, on peut mentionner les câbles d'énergie ou de télécommunication dont l'isolant et/ou la gaine sont constitués ou comprennent la composition obtenue selon l'invention.

L'invention concerne un câble d'énergie 1 comprenant une âme 2 en matériau conducteur entourée d'une gaine 3. On entend par câble d'énergie tout conducteur électrique destiné à transporter de l'énergie électrique et comprenant au moins une gaine. Un tel câble comprend une âme en matériau conducteur, en général entourée de différentes couches dont une gaine. Cette gaine assure de préférence une protection au feu.

Selon un mode de réalisation, la gaine 3 est au moins partiellement composée de la composition intumescence selon l'invention. Le fil électrique ainsi isolé a une tenue au feu sensiblement améliorée.

Afin de fabriquer de telles gaines, on peut par exemple procéder comme  
5 suit. Les composants sont mélangés dans un mélangeur continu ou discontinu, puis la composition est mise en œuvre par extrusion, technique qui permet la transformation de granulés ou de bandes de compound en produit sous forme de revêtement pour câble. La matière est transportée à l'aide d'une vis de la zone d'alimentation jusqu'à la filière. La matière se plastifie sous l'action du malaxage  
10 induit par la rotation de la vis et de la chaleur apportée de l'extérieur. La pression augmente progressivement le long de la vis forçant ainsi la matière à passer par la filière pour lui donner une forme figée en sortie de cette dernière. Cette technique permet grâce à l'adaptation d'une tête de filière appropriée de recouvrir des fils de cuivre ou des fils préalablement isolés.

La tenue au feu de câbles ainsi obtenus est évaluée grâce à la norme IEC  
15 332. Le principe consiste à mesurer la longueur de la brûlure de la gaine après exposition à une flamme. Cette norme comporte trois volets, les normes IEC 332/1 et /2 qui portent sur la tenue de feu de fils de cuivre gainés et IEC 332/3 qui concerne les nappes de câbles. Cette norme est plus sévère dans la mesure où elle  
20 prend en compte la totalité des matériaux constituant une nappe de câbles.

Les câbles dont la gaine comprennent la composition passent le test selon la norme IEC 332/1 et 2. Par ailleurs, les câbles selon l'invention ont été soumis au test UL94 établi pour mettre en évidence le comportement au gouttage des peintures et les vernis. Les câbles sont classés VO, à savoir ils ne brûlent pas et ne  
25 gouttent pas lorsqu'ils sont exposés aux conditions du test.

Selon le mode de réalisation représenté sur la figure 2, la gaine 3 comporte, outre la couche de matériau isolant, un revêtement extérieur de protection 4. La gaine isolante 3 et/ou le revêtement 4 peuvent être constitués ou comprendre une composition intumescence obtenue selon l'invention.

30 Le mode de réalisation de la figure 2 est typique des câbles AC basse tension. L'intégration de la composition obtenue selon l'invention dans la couche 4 de matériau de gainage permet une augmentation sensible des caractéristiques mécaniques, de tenue et de propagation au feu.

En outre, le matériau formant la gaine du câble peut être ensuite remis en œuvre, c'est-à-dire extrudé de nouveau pour former une nouvelle gaine, après utilisation du câble. La gaine réalisée avec le matériau recyclé conserve de bonnes propriétés.

- 5 Bien que l'invention ait été décrite en détail pour une application dans des gaines pour câbles d'énergie, l'invention peut être appliquée de façon similaire pour assurer la protection au feu de câbles de télécommunication ou d'autres câbles.

L'invention est décrite plus en détail au moyen des exemples suivants.

10 EXEMPLE 1 (Comparatif)

100 parties en poids de copolymère d'éthylène vinyl acétate (EVA) (Elvax 260 de Dupont de Nemours 28% VA, melt Index 6) sont malaxés en mélangeur interne avec 7 parties en poids de polyamide 6 et 0,5 parties en poids d'antioxydant (Santnox/TBMC) à une température de 230°C.

- 15 Après homogénéisation du mélange et refroidissement à une température de 180°C, on ajoute 50 parties en poids de polyphosphate d'ammonium PPA (Exolite AP422), on malaxe de nouveau le mélange. Le mélange ainsi obtenu est mise en forme sous forme de plaque pour la détermination des caractéristiques de tenue au feu et des propriétés mécaniques.

20

EXEMPLE 2 (Comparatif)

100 parties en poids de copolymère d'éthylène vinyl acétate (EVA) (Elvax 260 de Dupont de Nemours 28% VA, melt index 6) sont malaxés en mélangeur interne avec 7 parties en poids de polyamide 6 et 0,5 parties en poids d'antioxydant (Santnox/TBMC) à une température de 230°C.

25

Après homogénéisation du mélange et refroidissement à une température de 180°C, on ajoute 50 parties en poids de polyphosphate d'ammonium PPA (Exolite AP422) et 40 parties en poids de kaolin, on malaxe de nouveau le mélange. Le mélange ainsi obtenu est mise en forme sous forme de plaque pour la

30 détermination des caractéristiques de tenue au feu et des propriétés mécaniques.

## EXEMPLE 3 (Comparatif)

100 parties en poids de copolymère d'éthylène vinyl acétate (EVA) (Elvax 260 de Dupont de Nemours 28% VA, melt index 6) sont malaxés en mélangeur interne avec 7 parties en poids de polyamide 6 et 0,5 parties en poids d'antioxydant (Santnox/TBMC) à une température de 230°C.

Après homogénéisation du mélange et refroidissement à une température de 180°C, on ajoute 50 parties en poids de polyphosphate d'ammonium PPA (Exolite AP422) et 40 parties en poids de kaolin, on malaxe le mélange. Après homogénéisation du mélange et refroidissement à une température de 120°C, on ajoute 2 parties en poids de peroxyde et on malaxe de nouveau le mélange. Le mélange et réticulé de façon statique sous presse. Le mélange ainsi obtenu est mise en forme sous forme de plaque pour la détermination des caractéristiques de tenue au feu et des propriétés mécaniques.

## EXEMPLE 4

100 parties en poids de copolymère d'éthylène vinyl acétate (EVA) (Elvax 260 de Dupont de Nemours 28% VA, melt index 6) sont malaxés en mélangeur interne avec 7 parties en poids de polyamide 6 et 0,5 parties en poids d'antioxydant (Santnox/TBMC) à une température de 230°C.

Après homogénéisation du mélange et refroidissement à une température de 180°C, on ajoute 50 parties en poids de polyphosphate d'ammonium PPA (Exolite AP422), on malaxe le mélange. Après homogénéisation du mélange et refroidissement à une température de 120°C, on ajoute 2 parties en poids de peroxyde et on malaxe de nouveau le mélange. Le mélange et réticulé de façon statique sous presse. Le mélange ainsi obtenu est mise en forme sous forme de plaque pour la détermination des caractéristiques de tenue au feu et des propriétés mécaniques.

## EXEMPLE 5

100 parties en poids de copolymère d'éthylène vinyl acétate (EVA) (Elvax 260 de Dupont de Nemours 28% VA, melt index 6) sont malaxés en mélangeur

interne avec 7 parties en poids de polyamide 6 et 0,5 parties en poids d'antioxydant (Santonox/TBMC) à une température de 230°C.

- Après homogénéisation du mélange et refroidissement à une température de 180°C, ajoute 2 parties en poids d'aminosilane (A1100) et une partie en poids de peroxyde (Trigonox B50), le mélange est à nouveau fortement malaxé de façon à obtenir une réticulation dynamique puis on ajoute 50 parties en poids de polyphosphate d'ammonium PPA (Exolite AP422), on malaxe de nouveau le mélange. Le mélange ainsi obtenu est mise en forme sous forme de plaque pour la détermination des caractéristiques de tenue au feu et des propriétés mécaniques.

10

#### EXEMPLE 6

- 100 parties en poids de copolymère d'éthylène vinyl acétate (EVA) (Elvax 260 de Dupont de Nemours 28% VA, melt index 6) sont malaxés en mélangeur interne avec 7 parties en poids de polyamide 6 et 0,5 parties en poids d'antioxydant (Santonox/TBMC) à une température de 230°C.

- Après homogénéisation du mélange et refroidissement à une température de 180°C, ajoute 2 parties en poids d'aminosilane (A1100) et une partie en poids de peroxyde (Trigonox B50), le mélange est à nouveau fortement malaxé de façon à obtenir une réticulation dynamique puis on ajoute 50 parties en poids de polyphosphate d'ammonium PPA (Exolite AP422) et 40 parties en poids de kaolin, on malaxe de nouveau le mélange. Le mélange ainsi obtenu est mise en forme sous forme de plaque pour la détermination des caractéristiques de tenue au feu et des propriétés mécaniques.

25

#### EXEMPLE 7

- 100 parties en poids de copolymère d'éthylène vinyl acétate (EVA) (Elvax 260 de Dupont de Nemours 28% VA, melt index 6) sont malaxés en mélangeur interne avec 7 parties en poids de polyamide 6 et 0,5 parties en poids d'antioxydant (Santonox/TBMC) à une température de 230°C.

30

- Après homogénéisation du mélange et refroidissement à une température de 180°C, ajoute 2 parties en poids d'aminosilane (A1100) et une partie en poids de peroxyde (Trigonox B50), le mélange est à nouveau fortement malaxé de façon à obtenir une réticulation dynamique puis on ajoute 50 parties en poids de

polyphosphate d'ammonium PPA (Exolite AP422), 40 parties en poids de kaolin et 5 parties en poids de talc on malaxe de nouveau le mélange. Le mélange ainsi obtenu est mise en forme sous forme de plaque pour la détermination des caractéristiques de tenue au feu et des propriétés mécaniques.

5

**Tableau 1**

	1	2	3	4	5	6	7
EVA 260	100	100	100	100	100	100	100
PA 6	7	7	7	7	7	7	7
SantonoxTBMC	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Kaolin	-	40	40	-	-	40	40
Talc	-	-	-	-	-	-	5
APP	50	50	50	50	50	50	50
Aminosilane	-	-	-	-	2	2	2
Trigonox B50	-	-	2	2	1	1	1

Les mélanges ainsi obtenus sont ensuite mis en forme sous presse pour obtenir des plaques d'épaisseur souhaitée (3mm pour la caractérisation suivant l'UL94 ou 1mm pour la détermination des caractéristiques mécaniques). Une partie du mélange est ensuite extrudée sur un fil déjà isolé avec un mélange non ignifugé (l'épaisseur de l'isolation =0.5 mm et l'épaisseur de la gaine =0,5 ) et le câble ainsi obtenu est testé suivant la norme IEC 332/ 1et 2. Les résultats sont portés dans le tableau 2.

Les mélanges obtenus selon l'exemple 1 et 2 ne contiennent ni peroxyde ni silane et ne sont donc pas réticulés. Les mélanges selon l'exemple 3 et 4 sont réticulés par un procédé classique de réticulation (réticulation statique sous presse à 200°C). Ils constituent donc des exemples de comparaison. Le mélange 5 est réticulé suivant le procédé de l'invention (réticulation dynamique sous fort cisaillement) mais ne contient pas de charge minérale. Les mélanges 6 et 7 sont réticulés suivant le procédé de l'invention et contiennent une charge minérale.

**Tableau 2**

Exemple	UL 94			UL 94 Classe- ment	IEC 332/1 et 2	Contrainte à la rupture [Mpa]	Allongement à la rupture [%]
	Brûle	Goutte	S'expanse				
1	Oui	Oui	Non	V2	Non satisfaisant	n.d.	n.d.
2	Oui	Oui	Non	V2	Non satisfaisant	n.d.	n.d.
3	Oui	Non	Oui	V2	n.d.	n.d.	n.d.
4	Non	Oui	Non	V2	n.d.	n.d.	n.d.
5	Non	Oui	Non	V2	n.d.	n.d.	n.d.
6	Non	Non	Oui	V0	Satisfaisant IEC/1 et 2	13,7	170
7	Non	Non	Oui	V0	Satisfaisant IEC/1 et 2	12,4	170

n.d. = non déterminé

- On constate nettement à partir des résultats que les compositions à
- 5 réticulation dynamique (exemple 6 et 7) présentent un comportement au feu considérablement amélioré par comparaison aux autres compositions similaires non réticulées ou réticulées selon un procédé classique. En particulier, le procédé selon l'invention permet l'obtention de compositions intumescents qui lorsque exposées à la chaleur, s'expansent sans goutter ni brûler.

- 10 Notamment, ces compositions satisfont aux normes IEC 332/1 et /2 et UL 94.

**REVENDEICATIONS**

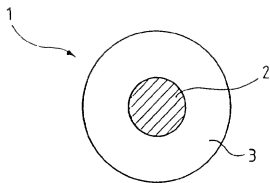
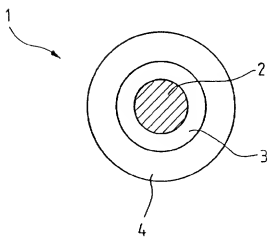
1. Procédé de préparation d'une composition intumescente comprenant les étapes de :
- mélange d'une composition comprenant un polymère thermoplastique non halogéné, une source de charbonnement, du polyphosphate d'ammonium et une charge minérale ; et
  - réticulation dynamique en présence d'un composé silane et d'un agent de réticulation.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le polymère thermoplastique non halogéné est un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA).
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la composition comprend 25 à 95 parties de polymère thermoplastique non halogéné.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la source de charbonnement est un polyamide 6.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la composition comprend 2 à 20 parties de source de charbonnement.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la composition comprend 10 à 60 parties en poids de polyphosphate d'ammonium.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la charge minérale est choisie parmi le Kaolin, le talc, magnésie, et d'autres charges utilisées dans la câblerie.



8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la composition peut contenir des catalyseurs, des fondants ou des charges à structure feuilletée ou comprenant des pseudo-feuillets ou une grande surface spécifique.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la composition comprend 2 à 30 parties en poids de charge minérale.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'agent de réticulation est un peroxyde.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le silane et/ou l'agent de réticulation sont incorporés à la composition lors de l'étape de mélange.
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, dans lequel le silane et/ou l'agent de réticulation sont incorporés à la composition lors de l'extrusion.
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la réticulation dynamique est réalisée à une température supérieure à 150°C et sous un cisaillement supérieur à 20 s<sup>-1</sup>.
14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la réticulation dynamique est réalisée dans une extrudeuse à double vis.
15. Composition intumescence susceptible d'être obtenue selon le procédé selon l'une des revendications 1 à 14.
16. Utilisation de la composition selon la revendication 15 comme retardateur de flamme, en particulier dans les câbles d'énergie ou de câbles de télécommunication.
17. Câble comprenant une âme (2), une gaine (3) et un revêtement de protection (4), la gaine et/ou le revêtement de protection comprenant une composition intumescence selon la revendication 16.

18. Procédé de fabrication d'un câble selon la revendication 19, comprenant l'étape d'extrusion d'une composition selon la revendication 15 autour de l'âme pour former une gaine.
19. Procédé selon la revendication 19, dans lequel l'étape d'extrusion sert à la fois
- 5 à la réticulation dynamique et à la mise en forme de la composition.

1/1

FIG\_1FIG\_2



2822836

N° d'enregistrement  
national

# RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 602135  
FR 0104544

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 1 026 700 A (DSM FINE CHEM AUSTRIA GMBH) 9 août 2000 (2000-08-09) * exemple 5 * * revendications 1-10 *	1-17	C08L31/04 C08J3/24 C08K3/04 C08K3/32 H01B13/14 H01B7/295
A	DE 43 18 768 A (REHAU AG & CO) 8 décembre 1994 (1994-12-08) * page 3 * * revendications 1-4 *	1-17	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.Cl.7)
			C08K C08L H01B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
30 novembre 2001		Siemens, T	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0104544 FA 602135**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 30-11-2001

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 1026700	A	09-08-2000	AT EP	13899 A 1026700 A2	15-09-2001 09-08-2000
DE 4318768	A	08-12-1994	DE	4318768 A1	08-12-1994